

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316949  
(43)Date of publication of application : 02. 12. 1998

(51)Int. Cl. C09J131/02  
C08K 5/19  
C08L 31/02  
C09J139/00

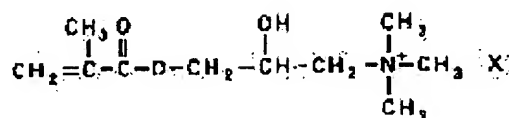
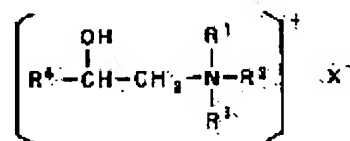
(21)Application number : 09-130023 (71)Applicant : LION CORP  
(22)Date of filing : 20. 05. 1997 (72)Inventor : FUKUMOTO YOSHIKATSU  
NIHEI SHUICHI

## (54) LIQUID CATIONIC PASTE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liq. cationic paste compsn. which is excellent in usability by adding a specific compd. to a copolymer formed from a lower fatty acid vinyl ester and a cationic unsatd. monomer.

SOLUTION: This compsn. contains a base paste material obtd. by copolymerizing a lower fatty acid vinyl ester (A) and a cationic unsatd. monomer (B) and a compd. (C) of formula I (wherein R1 to R3 are each independently 1-6C alkyl; R4 is 1-6C hydroxyalkyl; and X- is a halogen ion, etc.). Examples of monomer A are vinyl acetate and vinyl butyrate. A monomer of formula II (wherein X- is an anion) (e. g. 2-hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammonium salt) is esp. pref. as monomer B. The wt. ratio of monomer A to monomer B in the copolymn. is pref. (100:1)-(100:20). The compsn. pref. contains 20-60% base paste material and 0.05-4% compd. C.



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316949

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 131/02

C 0 9 J 131/02

C 0 8 K 5/19

C 0 8 K 5/19

C 0 8 L 31/02

C 0 8 L 31/02

C 0 9 J 139/00

C 0 9 J 139/00

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-130023

(22) 出願日

平成9年(1997)5月20日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 福本 佳功

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 二瓶 秀一

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

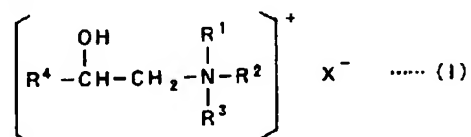
(54) 【発明の名称】 液体カチオン糊組成物

(57) 【要約】

【課題】 低粘度で使用性の良好な液体カチオン糊組成物を提供すること。

【解決手段】 低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物とを含有する液体カチオン糊組成物。

【化1】

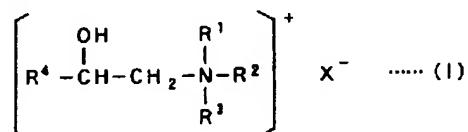


(式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6のアルキル基、R<sup>4</sup> は、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式（I）で表される化合物とを含有することを特徴とする液体カチオン糊組成物。

## 【化1】



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^4$  は、炭素数1～6のヒドロキシルアルキル基を示す。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家庭での洗濯時に衣料などに糊付けするのに好適に用いられる液状のカチオン性糊組成物に関する。

【従来の技術】従来、家庭用洗濯糊には長く澱粉が使われて来たが、使い易さの点から近年酢酸ビニル系の合成樹脂エマルジョンをベースとするものが大勢を占める様になっている。しかしながら、布などの衣料などへの糊付けは、糊剤である合成樹脂エマルジョンを水で希釈して低濃度で行なわれる為、糊剤が布などへ充分吸着されず、処理布に充分な硬さが出ないばかりか、吸着されなかった樹脂を廃液として流してしまうという非効率なものであった。

【0002】この問題を解決すべく低濃度で使用しても、糊剤の充分な吸着効率が得られる種々の方法が提案されている。これらの方法は樹脂エマルジョンをカチオンに帯電させ、水中でマイナスに帯電している綿等のセルロース繊維に電気的に吸着させるものである。これらの手法にはカチオン性界面活性剤を乳化剤として重合するもの（特開昭52-53086号公報）、非イオン性エマルジョンにカチオン性高分子を配合するもの（特開昭55-142772号公報）やカチオン性高分子を保護コロイド剤として乳化重合するもの（特開昭56-91074号公報）等があげられる。しかしながらこれらの手法によると、エマルジョンの時点ではカチオン性物質は糊基剤である樹脂表面に吸着し、該樹脂粒子がカチオン性を帯びるものの、布などの処理時に希釈すると粒子表面からカチオン性物質が脱離し、カチオン物質だけ

が繊維に吸着し、糊剤としての樹脂粒子の吸着性は向上しないとの問題があった。

【0003】上記問題を解決すべく検討したところ、カチオン性ビニル単量体を酢酸ビニルと共重合させて得られるカチオン性共重合体をカチオン性糊基剤として用いると上記問題を解決できることがわかったが、このカチオン性糊基剤を用いると、特に冬場においては液体糊組成物の粘度が高くなり、計量して投入する場合、容器からの排出性が悪く、且つ部留りが生じ、使用性に問題が生じた。

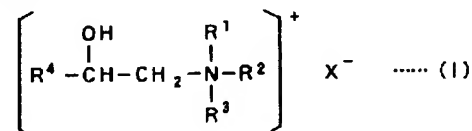
【発明が解決しようとする課題】本発明は、使用性の良好な液体カチオン糊組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体からなる重合体に、特定の化合物を添加すると上記課題を効率的に解決できるとの知見にもとづいてなされたのである。すなわち、本発明は、低級脂肪酸ビニルエステルとカチオン性不飽和単量体を重合して得られた糊基剤と、下記一般式（I）で表される化合物とを含有することを特徴とする液体カチオン糊組成物を提供する。

## 【0005】

## 【化2】

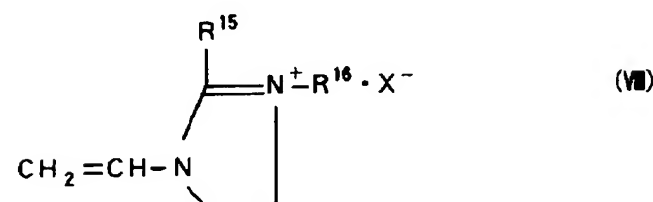
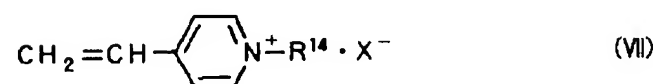
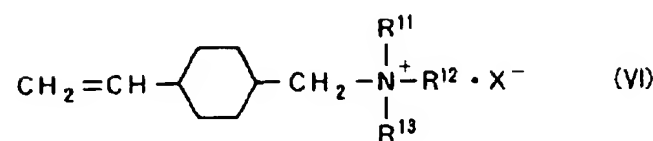
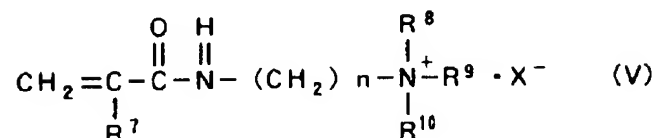
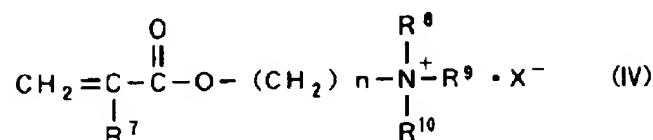
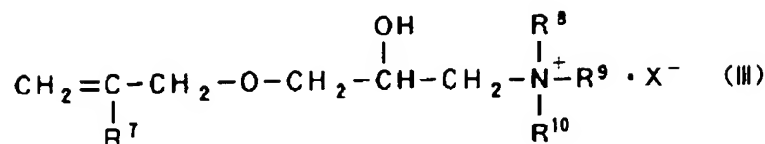
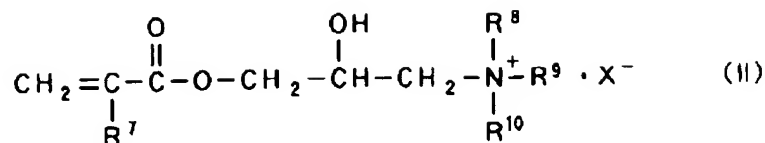


【0006】（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^4$  は、炭素数1～6のヒドロキシルアルキル基を示す。）

【発明の実施の形態】本発明で用いる糊基剤を形成するのに用いる低級脂肪酸ビニルエステル（A）としては、炭素数が4～8の酢酸ビニル、酪酸ビニルやプロピオン酸ビニル等が例示される。これらは一種又は二種以上の混合物として使用することができる。本発明で用いる糊基剤を形成するのに用いるカチオン性不飽和単量体（B）としては下記一般式（II）～（VIII）で表されるものがあげられる。

## 【0007】

## 【化3】

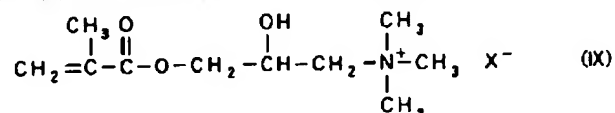


【0008】(式中、 $\text{R}^7$  は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基(好ましくはメチル基)、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  及び $\text{R}^{10}$ は独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ は独立して水素原子又は炭素数1～3(好ましくは1～2)のアルキル基、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{16}$ は独立して炭素数1～3のアルキル基(好ましくはメチル基)、 $\text{X}^-$  は一価の陰イオンを表す。)

上記単量体のうち、分子内に4級アンモニウム基、ヒドロキシル基、オキシカルボニル基及び重合性2重結合を有する式(IX)のモノマー、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩が好ましい。

【0009】

【化4】



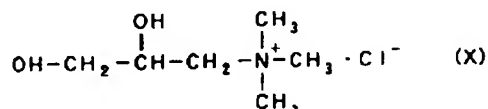
【0010】(式中、 $\text{X}^-$  はアニオンを示す)。本発明

で用いる一般式(I)で表される化合物(C)として

は、式中、 $R^1 \sim R^3$  が独立して炭素数1～3のアルキル基、 $R^4$  が炭素数1～3のヒドロキシアルキル基であるのが好ましい。 $X^-$  としてはハロゲンイオン、アルキル硫酸根などがあげられ、ハロゲンイオンが好ましい。これらのうち、特に $R^1 \sim R^3$  がメチル基であり、 $R^4$  がヒドロキシメチル基であり、 $X^-$  が塩素イオンである下記式(X)の化合物が好ましい。

【0011】

【化5】



【0012】本発明で用いる糊基剤は、上記低級脂肪酸ビニルエステル(A)とカチオン性不飽和単量体(B)を各々単重合又は/及び共重合したものである。ここで、(A)と(B)の重合時の比率は任意とすることができるが、100/1～100/20(重量比)とするのが好ましく、より好ましくは100/3～100/10である。一般式(I)で示される化合物(C)の添加量は、上記糊基剤100重量部当たり、0.1～5重量部とするのが好ましく、より好ましくは、0.3～3重量部である。本発明で用いる糊基剤としては、上記(A)と(B)のモノマーに加えて、これらと共重合可能なモノマーを共重合させたものも使用可能である。

【0013】このような共重合可能なモノマーとしては、アルキル基の炭素数が1～6の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等の炭素数3～12のエチレン性不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレートなどがあげられる。これらは一種又は二種以上用いることができる。

【0014】これらの共重合性単量体の使用量は、得られるカチオン性糊基剤の性能を損なわない範囲とすることができ、好ましくは(A)成分100重量部当たり0～30重量部とするのがよい。特に好ましいカチオン性糊基剤は、酢酸ビニル100重量部当たり、アクリル酸又はメタクリル酸の $C_{1-3}$ アルキルエステル 5～60重量部及び上記成分(B)の重合性第4級アンモニウム塩 1～20重量部を共重合体させてなるカチオン性糊基剤である。この際、一般式(I)で表される化合物(C)を共存させておくのが好ましい。上記成分の共重合は通常の乳化重合でよく、乳化剤、重合開始剤を用いてラジカル重合するのがよい。乳化剤としては、水溶性高分子を保護コロイドとして用いたり、界面活性剤を使

用することができる。本発明では水溶性高分子を保護コロイドとして使用するのが好ましい。

【0015】保護コロイドとして使用される水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉や化工澱粉、水溶性ビニル重合体等があげられ、中でもカチオン変性されたものが好ましい。カチオン変性されたものの具体例としては、カチオン性セルロース、カチオン性PVAもしくはカチオン性でんぷんがあげられる。これらの水溶性高分子は、液体カチオン糊組成物中に、0.1～5重量%(以下、%と略称する)含有させるのが好ましい。本発明では、上記糊基剤を任意の量で使用するができるが、液体糊組成物中に、20～60%含有させるのがよく、より好ましくは30～50%である。又、一般式(I)で示される化合物(C)は、液体カチオン糊組成物中に、0.05～4%含有させるのが好ましく、より好ましくは、0.3～2%である。

【0016】本発明では、上記糊基剤に、無機電解質を併用することができる。無機電解質としては、無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩があげられ、具体的には、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、塩化リチウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン及び硫酸アンモニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上が例示される。これらの中でも、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム及び塩化ナトリウムが特に好ましい。無機電解質の量は、液体カチオン糊組成物、0.1～7%とするのが好ましく、より好ましくは0.5～5%である。本発明の液体糊組成物には、必要に応じて風合い改良剤として、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、アミド変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アルコール変性シリコーン等を含有させることができる。これらのシリコーン類は、液体カチオン糊組成物中に、0.01～2%とするのが好ましい。

【0017】その他、一般の高分子エマルジョン用の添加剤、例えばジブチルフタレート、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、トリアセチン等のような可塑剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノールのような凍結防止剤、その他、香料、殺菌剤、防腐剤、蛍光染料、顔料等を添加することが出来る。又、本発明の液体糊組成物は、プラスチックボトルなどのキャップ付き容器に入れた形態とするのがよい。本発明の液体カチオン糊組成物としては、粘度が200～600cP(25℃)で、pHが3～7のものが好ましい。

【発明の効果】本発明によれば、低粘度で使用性の良好な液体カチオン糊組成物を提供することができる。次に

実施例により本発明を説明する。

【0018】

【実施例】

実施例1

窒素導入管攪拌機、モノマーの定量滴下装置、温度計、還流冷却器を取りつけた5つ口セパラルフラスコにトリメチルアミノヒドロキシプロピル化澱粉を最終エマルジョンに対し0.5%となるようイオン交換水と共に加え、80℃にて溶解し、60℃に冷却してから、酢酸ビニル10重量部と式(IX)のカチオン性単量体〔式中Xが塩素であるもの〕及び式(X)の化合物を加え、更に2, 2'-アゾビス(2-アミノジシクロプロパン)塩酸塩0.07重量部を5%水溶液として添加した後、エタノール5重量部を加えて70℃に昇温して重合を開始した。開始後20分に2, 2'-アゾビス(2-アミノジシクロプロパン)塩酸塩0.05重量部を5%水溶液で添加し、酢酸ビニル90重量部とその他共重合可能な単量体を300分間にわたり連続して滴下した。滴下終了後80℃に昇温して反応を終了した。以上の方法により調製したカチオン性糊基剤の水性エマルジョンである液体糊組成物を調製した。

【0019】又同様の方法により、実施例2〜7及び比較例11〜13の液体糊組成物を調製した。ここで用いた原料及び使用量も表-1に示す。尚、実施例2、3、

6、7及び比較例12と13においては、液体糊組成物を調製後、無機塩を添加し、一方、実施例4と7には、エチレングリコールを添加した。このようにして調製した液体糊組成物の液され性及び外観を次の方法で評価した。

液され性

10℃に調整した液体糊組成物を20mlガラスビーカーに正確に10g入れ、次にビーカーを90度に3分間傾け、注ぎ口より液体糊組成物を放出後、残留液体糊組成物の量を定量し、分留率を下記の計算式に従って算出し、下記の基準で評価した。

【0020】

【式1】 分留率=(残留エマルジョン量/添加エマルジョン量)×100

○: 分留率が5%未満

△: 分留率が5〜10%

×: 分留率が10%を超えるもの

外観

液体糊組成物を1週間室温で放置後の外観を目視にて、下記の基準で評価した。

○: 分離が認められない

×: 分離が認められない

結果をまとめて表-1に示す。

【0021】

【表1】

表-1

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	11*	12*	13*
酢酸ビニル*	35	35	35	40	30	35	35	35	35	35
カチオン単量体*	3	2	1.5	3	3	3	3	2.0	-	-
式(X)の化合物	0.5	1.0	1.0	0.5	0.6	1.5	2.0	-	2.0	-
エチルアクリレート*	10	10	5	-	-	10	10	10	10	10
トリメチルアミノヒドロキシプロピル化澱粉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
クロトン酸*	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
メタクリル酸*	-	-	2.0	-	-	-	1.0	-	-	-
塩化ナトリウム	-	-	-	-	-	3	3	-	10	-
硫酸ナトリウム	-	3	-	-	-	-	-	-	-	10
塩化カルシウム	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
エチレングリコール	-	-	-	4	-	-	4	-	-	-
液され性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
外 観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

値は最終エマルジョン中の含有量(重量%)

表中、11\*〜13\*は比較例である。表中、\*印の成分は、糊基剤の重合に用いたモノマーである。表中の数値は、液体糊組成物中の含有量であり、残部は水である。